

2001. – С.179-182.

6.Золотов М.С., Гапонова Л.В., Болквадзе З.Р. Стойкость покрытий полов из акрилбетона к различным агрессивным воздействиям // Материалы VII Междунар. науч.-техн. интернет-конференции «Применение пластмасс в строительстве и городском хозяйстве». – Харьков: ХНАГХ, 2006. – С.61-63.

Получено 26.10.2007

УДК 691.3

М.С.ЗОЛОТОВ, канд. техн. наук, М.А.ЛЮБЧЕНКО

Харьковская национальная академия городского хозяйства

ПРИЧИНЫ ВОЗНИКНОВЕНИЯ АДГЕЗИОННЫХ СВЯЗЕЙ В СИСТЕМЕ «ПОКРЫТИЕ – ПОДЛОЖКА»

Рассматриваются основные причины возникновения адгезионных связей, происходящие при этом процессы между контактирующими материалами на молекулярном уровне. Приведены данные о некоторых факторах, влияющих на прочность адгезионных соединений.

Покрытия на основе полимерных материалов широко применяются для защиты конструкций и объектов строительства от различного рода разрушающего воздействия. Эти покрытия наносятся на основу (металл, бетон, дерево), возникающая при этом связь между покрытием и подложкой, т.е. адгезия, влияет на качество и эксплуатационные свойства покрытий.

В работах [1-3] рассматриваются факторы, влияющие на адгезию, и даются рекомендации по ее повышению.

С момента нанесения лакокрасочного материала на подложку одновременно протекают три процесса: увеличение размера истинной поверхности контакта, диффузионное проникновение в результате химического взаимодействия и возникновение адгезионного соединения.

Прочность и работоспособность адгезионных соединений в значительной степени являются результатом проявления сил межмолекулярного взаимодействия «покрытие – подложка».

Работу адгезии W_A условно можно представить как произведение средней энергии единицы связи \overline{W} на число связей N , приходящееся на единицу поверхности адгезионного контакта [3]:

$$W_A = \overline{W}N. \quad (1)$$

Соотношение (1) является основополагающим для выяснения причин адгезии. Адгезия обусловлена [4], прежде всего, различными видами взаимодействия между молекулами или атомами (рис.1-4). Эти взаимодействия приводят к образованию межмолекулярных и химиче-

ских связей. Отсюда следует, что адгезионная прочность покрытий зависит от характера и плотности адгезионных связей. При формировании покрытия и в процессе его эксплуатации первоначально установившиеся связи могут сохраняться, разрушаться или дополняться новыми связями (молекулярное, хемосорбционное, электростатическое и диффузионное взаимодействия).

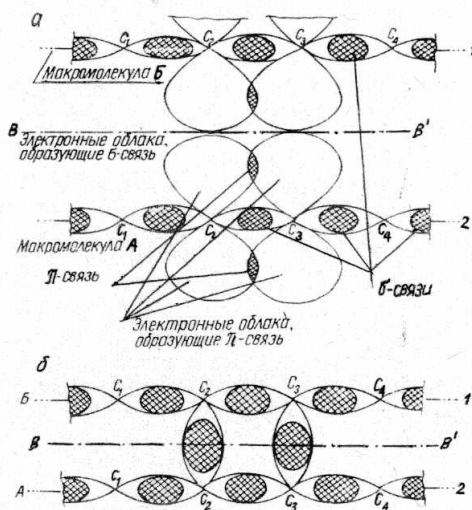


Рис.1 – Схема образования ковалентных связей между контактирующими макромолекулами тел А и Б:

BB' – плоскость контакта; 1, 2 – контактирующие молекулы, обладающие двойными связями, соответственно тел А и Б. Заштрихованные области – ковалентные связи между молекулами А и Б.

Результатом молекулярного взаимодействия является адсорбция молекул покрытия на поверхности подложки путем миграции молекул покрытия к твердой поверхности и их ориентация по отношению к имеющимся на ней полярным группам и в конечном итоге установление адсорбционного равновесия.

Хемосорбционное взаимодействие возможно при использовании пленкообразователей, имеющих активные функциональные группы (изоцианатные, карбоксильные, эпоксидные), в соответствующих условиях пленкообразования.

Донорно-акцепторная связь является разновидностью химической связи. Она реализуется за счет донорно-акцепторных переходов электронов, т.е. в результате передачи и приема электронов молекулами

конденсированных тел, которые взаимодействуют друг с другом.

Кроме того, эта связь может образовываться в результате смещения электронной плотности молекул, получаемых после химической реакции. Донорно-акцепторная связь приводит к образованию двойного электрического слоя в зоне контакта.

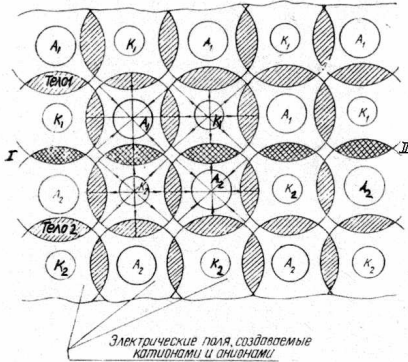


Рис.2 – Схема образования электровалентных связей между контактирующими разнородными телами:

I-II – плоскость контакта тел 1 и 2; K_1 , K_2 – катионы тел 1 и 2; A_1 , A_2 – анионы тел 1 и 2. двойная штриховка – адгезионная связь электровалентного характера.

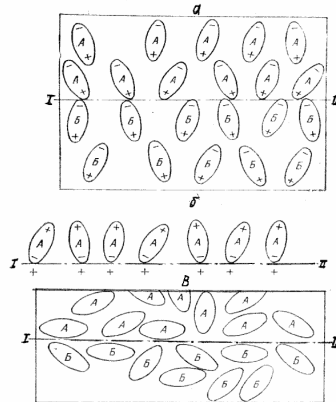


Рис.3 – Схема природных сил прилипания в зависимости от характера контактирующих тел. Взаимодействие молекул тел А и Б за счет ориентационных (а), индукционных (б), дисперсионных сил (в); I-II – граница раздела фаз

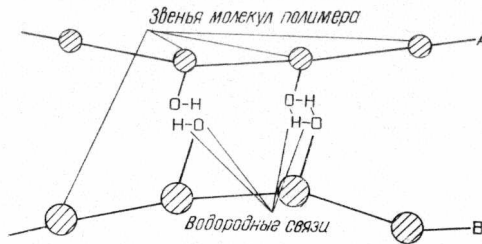


Рис.4 – Схема образования водородных связей между молекулами высокополимеров, имеющих функциональные гидроксильные или карбоксильные группы (А и В – молекулы полимеров тел А и В)

Для межмолекулярной связи характерно отсутствие перекрывания электронных облаков молекул. Эта связь проявляется еще до непосредственного контакта двух тел. Химическая связь за счет донорно-акцепторных процессов образуется парой электронов, принадлежащих

покрытию и подложке только после их контакта. В результате реакции между адгезивом и субстратом могут возникнуть ионная и ковалентная связи (являющиеся разновидностью химической связи).

Образование донорно-акцепторной связи на границе раздела «адгезив – субстрат» приводит к появлению двойного электрического слоя. Наличие этого слоя легко обнаруживается при разделении контактирующих поверхностей – отслаивании пленки от подложки. Причинами образования двойного электрического слоя также являются:

- 1) термоэлектронная эмиссия, т.е. переток электронов от субстрата (металла) в адгезив (диэлектрик); миграция электронов возможна, когда понижается электрический барьер на поверхности металла; особенно сильно понижен этот барьер в случае полимеров, содержащих полярные группы ($-\text{CH}$, $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$ и др.) и имеющих высокую степень контакта с подложкой;
- 2) адсорбция и ориентация полярных групп адгезива на поверхности субстрата.

Образование двойного электрического слоя в контакте «адгезив – субстрат» положено в основу электрической теории адгезии, авторами которой являются Б.В.Дерягин и Н.А.Кротова [2, 3].

Согласно электрической теории, работа разрушения адгезионной связи, т.е. преодоления электрических сил равна:

$$W_A = 2\pi v^2 h / \varepsilon, \quad (2)$$

где v – поверхностная плотность электрических зарядов; h – разрядный промежуток (зазор между поверхностями); ε – диэлектрическая проницаемость среды.

Электростатическое взаимодействие проявляется в покрытиях на основе полярных полимеров (эфиров целлюлозы, полиакрилонитрила, поливинилхлорида и др.), при этом, чем больше скорость отслаивания, тем заметнее проявляется действие электрических сил.

При получении многослойных полимерных покрытий сцепление между отдельными слоями возможно за счет односторонней диффузии или взаимодиффузии макромолекул и их сегментов. Условиями для диффузии являются соотношение полярностей контактирующих веществ, их полная или частичная совместимость, высокая сегментная подвижность макромолекул. Диффузия протекает во времени. Согласно уравнению Эйнштейна, среднеквадратичное перемещение частицы $\bar{\Delta}$ равно [3]:

$$\bar{\Delta} = (2D\tau)^{0,5}, \quad (3)$$

где D – коэффициент диффузии; τ – время.

Коэффициент диффузии полимеров, находящихся в высокоэластичном состоянии, мал, он составляет 10^{-10} - 10^{-16} см²/с. С увеличением молекулярной массы полимера на один порядок коэффициент диффузии снижается приблизительно на два порядка. Поэтому взаимопроникновение полимеров простирается на небольшую глубину (переходная зона не превышает 10^{-8} м).

На основе большого числа экспериментальных фактов, проведенных на полимерных материалах [1-3], была сформирована диффузионная теория адгезии, которая хорошо описывает явления аутогезии и адгезии покрытий ко многим полимерным подложкам. Теория не может применяться для описания покрытий на неактивных в диффузионном отношении подложках – твердых металлах, силикатах и др.

Факторами, благоприятствующими адгезии по диффузионной теории, являются температура, время адгезионного контакта, давление. Введение пластификаторов, наличие общего растворителя облегчает диффузионный обмен в контактном слое и способствует улучшению адгезии.

Важным показателем, характеризующим адгезию покрытий, является соотношение между площадями фактического и номинального контакта. Покрытие не полностью копирует неровности поверхности подложки, на которую оно нанесено. Поэтому, адгезионное взаимодействие реализуется только на части номинального контакта. Эта часть и определяет площадь фактического контакта покрытия и подложки. В общем виде адгезионная прочность оценивается удельной работой адгезионного контакта [2]:

$$A_P = f(S_i, n_{t,i}, V_i), \quad (4)$$

где S_i – поверхность, определяемая механизмом формирования истинной поверхности контакта, формой пор и дефектов; V_i – энергия одной адгезионной связи i -го типа; $n_{t,i}$ – число связей i -го типа на единицу поверхности ко времени начала разрушения.

Поверхность контакта можно представить в виде функции от продолжительности контакта:

$$S_i = f(\tau_k). \quad (5)$$

Величина площади фактического контакта обуславливается процессом формирования покрытия, она зависит также от свойств поверхности основания и покрытия. К числу таких свойств следует отнести наличие и размеры выступов и выемов шероховатой поверхности подложки, метод образования покрытия, процесс заполнения выемов по-

верхности подложки в зависимости от температурно-временных характеристик и др.

После затвердевания покрытия на шероховатой поверхности возможно образование дефектов, которые впоследствии могут привести к ослабеванию или нарушению адгезионного взаимодействия. К числу таких дефектов относятся: неполное заполнение углублений шероховатой поверхности, образование трещин и пор. В процессе отверждения покрытия происходит возникновение внутренних напряжений, в результате чего в покрытии аккумулируется энергия, которая противодействует адгезионному взаимодействию и способствует ухудшению свойств покрытия.

Влажность воздуха также влияет на адгезионную прочность покрытий. Это влияние обусловлено проникновением влаги в зазор между контактирующими телами в результате адсорбции и капиллярной конденсации, что приводит к ухудшению адгезии.

Факторы, вызывающие снижение прочности адгезионных соединений, можно разделить на две группы: слабые слои на границе «покрытие – подложка» и внутренние напряжения в адгезионном соединении.

Слабые слои на поверхности подложки образуются при неполном смачивании ее покрытием, а также при наличии на ней различных посторонних примесей.

Образующаяся после отверждения слоя жидкости прилипшая пленка связана с поверхностью подложки адгезионным взаимодействием и поэтому оказывается растянутой или сжатой по сравнению с ее равновесным состоянием. В результате в покрытии происходит возникновение внутренних напряжений (достигающих относительно больших значений, величина которых зависит от толщины пленки), которое неотделимо от процесса формирования адгезионной связи [5].

Уменьшение адгезионной прочности объясняется в [1] разными причинами: протеканием химических или физических процессов в пленке, образованием новой фазы на границе раздела «покрытие – подложка» и воздействием внутренних и внешних напряжений на покрытие.

Установлено [6], что адгезия снижается в зависимости от характера функциональных групп полимеров в такой последовательности: COOH , OH , CONH_2 , CH_3 , CN , Cl , F .

Величина адгезии не поддается точному расчету [1]. При отрыве пленок определяется величина адгезионной прочности, которая определяется экспериментально различными методами отрыва пленок и не

равна адгезии. Адгезионная прочность пленок (покрытий) – это величина, измеряемая при нарушении связи между адгезивом и субстратом. Необходимо четко разграничивать адгезию и адгезионную прочность.

В результате взаимодействия покрытия и подложки происходят физико-химические процессы, также может изменяться энергия единицы связи и число связей, что определяет величину адгезионной прочности. Физико-химические процессы (химическое взаимодействие контактирующих тел, адсорбция молекул и групп молекул на границе раздела фаз, диффузия молекул одного из контактирующих тел в объем другого, способствует росту площади истинного контакта и усилению адгезии) инициируются изменением температуры и зависят от времени контакта покрытия до полного его отверждения с поверхностью подложки.

Большинство методов оценки адгезионной прочности покрытий основаны на механическом разрушении соединения на границе «покрытие – подложка». Это разрушение может иметь адгезионный, когезионный или смешанный характер. Поэтому при определении адгезионной прочности необходимо выбирать методику с учетом только адгезионного разрушения соединения на границе «покрытие – подложка» [7].

- 1.Зимон А.Д. Адгезия пленок и покрытий. – М.: Химия, 1977. – 351 с.
- 2.Басин В.Е. Адгезионная прочность. – М.: Химия, 1981. – 208 с.
- 3.Яковлев А.Д. Химия и технология лакокрасочных покрытий. – Л.: Химия, 1989. – 384 с.
- 4.Негматов С.С. и др. Адгезионные и прочностные свойства полимерных материалов и покрытий на их основе. – Ташкент: ФАН, 1979. – 168 с.
- 5.Золотов М.С., Любченко М.А. Влияние различных факторов на прочностные характеристики лакокрасочных покрытий // Науковий вісник будівництва. Вип.43. – Харків: ХДТУБА, 2007. – С.123-127.
- 6.Калаус Э.Э. Новые вододисперсионные лакокрасочные материалы. ЛДНТП, 1981. – 24 с.
- 7.Карякина М.И. Испытание лакокрасочных материалов и покрытий. – М.: Химия, 1988. – 272 с.

Получено 26.10.2007

УДК 624.011

Д.А.ФАСТ

Украинская государственная академия железнодорожного транспорта, г.Харьков

ПРОДЛЕНИЕ СРОКА СЛУЖБЫ ДЕРЕВЯННЫХ БРУСЬЕВ ПРОПИТКОЙ ПОЛИМЕРНЫМ РАСТВОРОМ

Описываются проведенные испытания брусовых балочек с заполнением и без за-